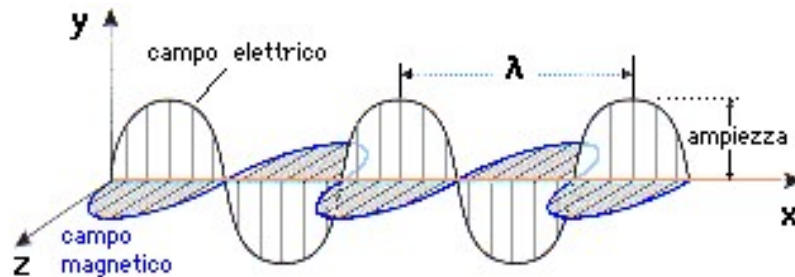


Cap.2

Struttura elettronica degli atomi

Le radiazioni luminose (sia visibili che non) sono **radiazioni elettromagnetiche** che consistono in una forma di energia che si propaga anche nel vuoto: sono la simultanea propagazione nello spazio delle oscillazioni di un campo elettrico (E) e di un campo magnetico (M). Sono caratterizzate da:

- **lunghezza d'onda** λ (in metri nel SI), distanza tra due creste successive dell'onda.
- **frequenza** ν = numero di oscillazioni nell'unità di tempo (in Hertz = cicli/sec)
- **ampiezza**. L'**intensità** della radiazione è proporzionale al quadrato dell'ampiezza.



La radiazione elettromagnetica si propaga con **velocità c** che dipende dal mezzo ed è massima nel vuoto ($c = 3.0 \times 10^8$ m/sec, cioè circa 300000 km/s).

La **lunghezza d'onda** e la **frequenza** ν sono legate dalla relazione

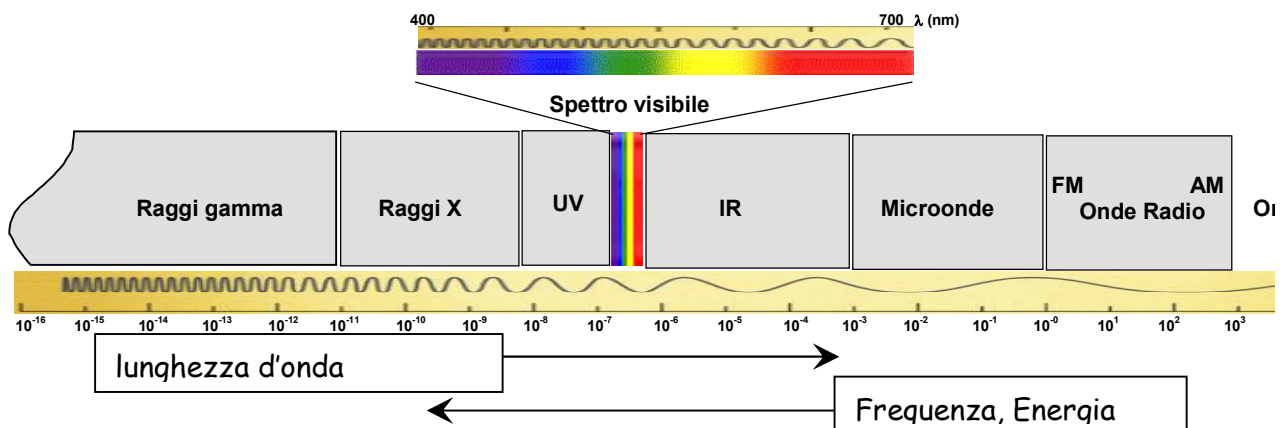
$$\lambda \nu = c, \text{ ove } c \text{ velocità della luce.}$$

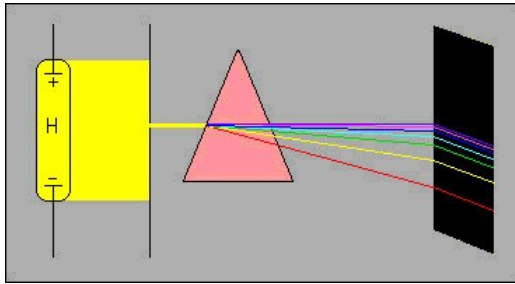
Nota. Mentre le radiazioni elettromagnetiche si propagano nel vuoto, le onde sonore (il suono) richiedono un mezzo per propagarsi !



La **luce visibile** (luce bianca) contiene un gran numero di onde luminose di differenti lunghezze d'onda e attraversando un prisma di vetro viene scomposta in uno spettro continuo dal rosso 750 nm, al violetto 400 nm (1 nm = 1×10^{-9} m).

La luce visibile rappresenta una minima porzione dell'intero spettro elettromagnetico che si può rappresentare sinteticamente in funzione delle lunghezze d'onda λ





Spettri atomici. La luce emessa dall'atomo di idrogeno allo stato gassoso è costituita da un numero limitato di righe. Queste righe, caratteristiche dell'elemento possono venir usate per identificare l'elemento stesso. Ogni atomo possiede un caratteristico spettro di emissione a righe

Interpretazione dello spettro di emissione dell'idrogeno

Niels Bohr nel 1913 affrontò il problema su basi matematiche. Egli formulò un **modello planetario** per l'atomo basato su concetti di fisica classica introducendo alcuni postulati:

- Nell'atomo di idrogeno l'elettrone si muove lungo **orbite** circolari caratterizzate ognuna da un determinato raggio e da una determinata energia (*livelli energetici*).
- Nello **stato fondamentale** dell'atomo di idrogeno l'elettrone percorre l'orbita più vicina al nucleo caratterizzata dal valore minimo di energia, E_0 . A tutte le altre orbite descritte dall'elettrone compete un'energia maggiore (**stati eccitati** E_1, E_2 , ecc.).
- Si verifica **emissione** di energia sotto forma di onde elettromagnetiche solo quando un elettrone salta da un'orbita ad energia maggiore ad una ad energia minore.

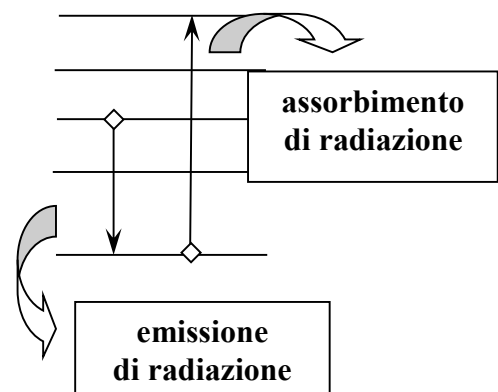
Il quanto di energia emessa o assorbita, ΔE corrisponde alla differenza tra l'energia dello livello di partenza e quello di arrivo dell'elettrone.

$$\Delta E = E_1 - E_0$$

E tenendo conto della relazione di Planck, che l'energia su scala atomica non può variare con continuità, ma può assumere solo determinati valori, multipli interi di unità fondamentali ($h\nu$, **quanti**),

$$\Delta E = h \nu$$

(h = **costante di Planck** Se energia in Joule, $h = 6.63 \times 10^{-34}$ Joule sec)



Ad ogni *transizione elettronica (salto)* corrisponde una riga nello spettro di frequenza ν .

Bohr con considerazioni di fisica classica e l'introduzione della quantizzazione fu in grado di ricavare le ΔE corrispondenti alle transizioni elettroniche.

Nello stato fondamentale, di energia E_0 , l'elettrone si muove su un'orbita di raggio $a_0 = 0.53 \text{ \AA}$ (raggio di Bohr, $1 \text{ \AA} = 1 \times 10^{-10} \text{ m}$).

Ma il modello atomico planetario di Bohr si rivelò inadeguato per atomi poli-elettronici e fu ben presto soppiantato da una nuova visione dell'atomo, che portò allo sviluppo di una disciplina completamente nuova.

Meccanica quantistica - Orbitali

Le basi di questa teoria si fondano su due nuovi concetti :

1– Einstein aveva descritto l'effetto fotoelettrico assumendo che la radiazione (luce) fosse costituita da un **fascio di particelle (fotoni)** di energia $E = h\nu$.

(L'effetto fotoelettrico è l'emissione di elettroni da parte di superfici metalliche colpite da radiazioni monocromatiche con frequenza maggiore di un certo valore soglia ν_0)

Analogamente fu suggerito che le particelle su scala sub-atomica (e quindi gli **elettroni**) potessero presentare proprietà tipiche delle onde.

elettrone \Leftrightarrow onda materiale

Louis De Broglie formulò che la lunghezza d'onda λ associata ad una particella di massa m e velocità v è pari a $\lambda = h / p = h / (mv)$
 $p = mv$ rappresenta il "momento" dell'elettrone.

2– **Principio di indeterminazione.** Non è possibile misurare simultaneamente posizione e momento (momento = mv = massa x velocità) di una particella con grande precisione.

Secondo la meccanica quantistica il comportamento dell' e^- è quindi equiparato a quello di un'onda.

Al concetto di orbita (atomo di Bohr) la meccanica quantistica associa la **funzione d'onda ψ** , chiamata **orbitale**, ciascuno caratterizzato da un valore definito di energia, E .

Secondo Schrödinger che sviluppò la meccanica quantistica la ψ (**funzione d'onda**) è una funzione matematica che **non** ha significato fisico, mentre ψ^2 rappresenta la probabilità di trovare l' e^- in ogni punto dello spazio attorno al nucleo (**densità di probabilità**).

Per ricavare l'espressione matematica della ψ è necessario risolvere un'equazione, detta equazione di Schrödinger dal nome del fisico che la formulò. La risoluzione dell'equazione permette di ricavare le **funzioni d'onda** ψ (stati permessi all'elettrone) introducendo **3 numeri quantici n, l, m**.

NOTA: I numeri quantici risultano una conseguenza logica per la risoluzione dell'equazione e non un assunto come aveva fatto Bohr.

Ciascun orbitale (funzione d'onda ψ) è quindi contraddistinto da 3 **numeri quantici n, l ed m**, i quali assumono i seguenti valori:

- $n = 1, 2, 3, 4, 5, 6, \dots$** Numero quantico **principale**.
 $l = 0, 1, 2, 3, \dots (n-1)$ Numero quantico **secondario**
(o azimutale o del momento angolare)
 $m = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots \pm l$ Numero quantico **magnetico**

Tutti gli orbitali aventi lo stesso **n**, appartengono allo stesso **guscio** elettronico o **livello**.

Per l'atomo di H tutti gli orbitali aventi lo stesso numero quantico "n" hanno la stessa energia.

Ad ogni livello sono associati uno o più sottolivelli, indicati dal numero quantico **l**. Gli orbitali con numero quantico **l = 0, 1, 2, 3, ...** vengono indicati dalle lettere **s, p, d, f, ..**

$l = 0$	orbitale s	$m = 0$	1 orbitale
$l = 1$	orbitali p	$m = 0, \pm 1$	3 orbitali
$l = 2$	orbitali d	$m = 0, \pm 1, \pm 2$	5 orbitali
$l = 3$	orbitali f	$m = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3$	7 orbitali

Per l'atomo di idrogeno (o atomi idrogenoidi aventi cioè 1 solo elettrone) l'energia degli orbitali segue l'ordine,

↑				
	$E_{n=4}$	4s	4p	4d	4f
	$E_{n=3}$	3s	3p	3d	
	$E_{n=2}$	2s	2p		
	$E_{n=1}$	1s			

nel quale **1s** rappresenta l'orbitale a più bassa energia (**stato fondamentale**)

Ogni orbitale è indicato dal numero quantico principale **n** seguito dalla lettera corrispondente al numero quantico azimutale **l**, cioè 1s, 2s, 2p...

Per $n = \infty$, l'energia $E=0$; l'elettrone non è più legato al nucleo e la sua energia non è più quantizzata.

Orbitali di stessa energia si dicono **degeneri** (es nell'atomo di H sono degeneri gli orbitali 3s, 3p e 3d).

Nello stato fondamentale dell'atomo di idrogeno l'unico elettrone occupa l'orbitale **1s** (stato fondamentale).

Se si considera l'elettrone come *una particella* in un atomo, **un orbitale rappresenta una regione attorno al nucleo in cui è altamente probabile trovare l'elettrone.**

Se si considera l'elettrone come *un'onda materiale*, **un orbitale rappresenta una regione di alta densità di carica elettronica.**

Significato dei numeri quantici:

Il valore di n è legato al valore dell' energia dell'elettrone.

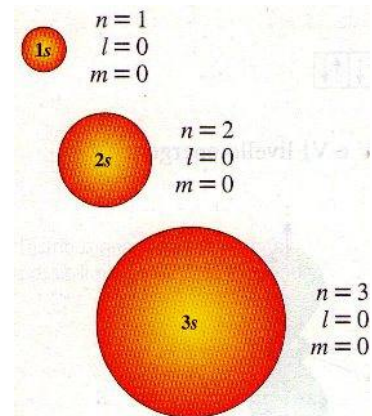
(Ciò è vero solo per l'atomo di idrogeno, negli atomi polielettronici l'energia dipende anche da **l**).

Il numero quantico l determina la forma geometrica degli orbitali (o nuvola elettronica), mentre m determina l' orientazione dell'orbitale.

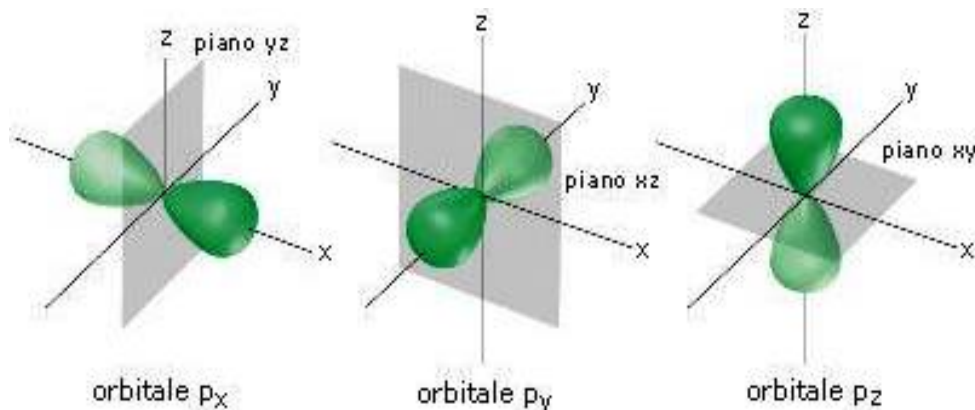
Gli **orbitali s** hanno simmetria sferica e le dimensioni aumentano all'aumentare del numero quantico n,

$$1s < 2s < 3s \dots$$

La zona di massima probabilità di trovare l'elettrone nell'orbitale **1s** corrisponde al raggio di Bohr ($a_0 = 0.53 \text{ \AA}$).



Orbitali **p**



Gli **orbitali p** sono degeneri (hanno cioè la stessa energia) e hanno la forma di due lobi centrati sul nucleo. Si conviene rappresentarli orientati lungo gli assi cartesiani x, y, z e indicarli come p_x, p_y, p_z .

Non possiamo dire dove si trovi l'elettrone, solo che è quasi certamente all'interno della porzione di spazio rappresentata dagli schemi su riportati.

Ogni orbitale è caratterizzato da un valore definito di energia.

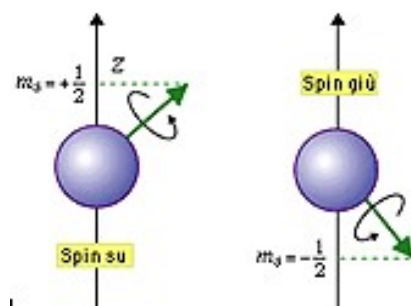
Le superfici che delimitano l'orbitale individuano un volume attorno al nucleo che racchiude la massima probabilità (es 90-95%) di trovare l'elettrone.

Gli orbitali d e f (rispettivamente in numero di 5 e 7) hanno forme più complesse e l'analisi della loro struttura esula dai contenuti del corso.

Spin dell'elettrone

L'elettrone (particella carica che ruota su stesso) si comporta come un piccolo magnete. Per descrivere questo aspetto si rende necessario un quarto numero quantico, m_s che rappresenta il moto di rotazione dell'elettrone attorno al proprio asse (**moto di spin**).

Il numero quantico m_s può assumere il valore $+1/2$ (indicato con \uparrow) oppure $-1/2$ (indicato con \downarrow)



A seguito della rotazione l'elettrone si comporta come un piccolo magnete ed è usualmente rappresentato da un freccia. Le seguenti frecce rappresentano:

- $\uparrow \downarrow$ elettroni a spin antiparallelo od opposto
- $\uparrow \uparrow$ elettroni a spin parallelo

Pertanto ad ogni e^- in un atomo sono associati **4 numeri quantici**:

$$n, l, m, m_s$$

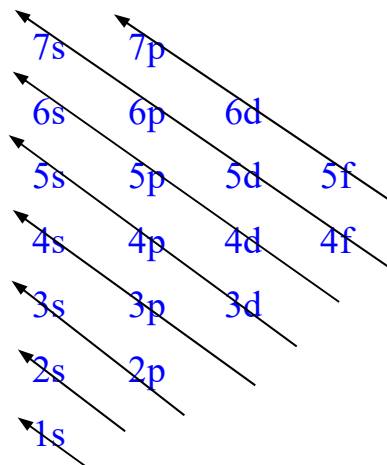
Riassumendo:

- il nucleo atomico di un elemento è formato da **protoni** (di carica positiva), e da **neutroni** (privi di carica);
- negli atomi dei vari elementi il numero dei protoni (che è uguale a quello degli elettroni) è detto **numero atomico** (Z). La somma dei protoni e dei neutroni è definito **numero di massa** (A);
- esistono atomi aventi uguale numero atomico Z ma diverso numero di massa A (perché possiedono un diverso numero di neutroni): **isotopi**.
- le proprietà chimiche di un elemento dipendono principalmente dal numero atomico Z . Nell'atomo neutro Z corrisponde al numero di elettroni che sono distribuiti negli **orbitali** a cui compete un determinato valore di energia.
- gli **orbitali atomici** sono zone dello spazio circostante il nucleo in cui c'è la massima probabilità di trovare gli elettroni.
- Gli elettroni sono caratterizzati da **4 numeri quantici**: n , l , m , m_s
- Gli orbitali atomici assumono forme diverse secondo il numero quantico l (orbitali s , p , d , f) e orientazioni diverse dettate dal numero quantico m . Infine m_s indica il senso di rotazione (spin) dell'elettrone.

Atomi polielettronici - Configurazioni elettroniche

Immediate difficoltà sorgono allorché si applicano i metodi visti ad atomi con più elettroni.

A causa di delle interazioni repulsive tra gli elettroni l'energia degli orbitali appartenenti a uno stesso guscio (numero quantico "n") non è più la stessa ma segue lo schema:



- L'energia degli orbitali negli atomi polielettronici dipende non solo dal numero quantico n , ma anche da l , secondo l'ordine

$$s < p < d < f$$

La **configurazione elettronica di un atomo** indica la disposizione degli elettroni nei vari orbitali.

- Il riempimento degli orbitali da parte degli elettroni avviene a partire dal livello energetico più basso, procedendo nell'ordine crescente di energia;

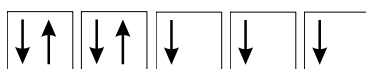
Ad eccezione di pochi elementi, l'ordine di riempimento degli orbitali è:

1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 4s, 3d, 4p, 5s, 4d, 5p, 6s, 4f, 5d, 6p, 7s, 5f, 6d, 7p...

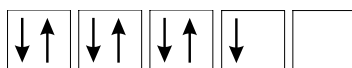
- In un atomo non possono esistere due elettroni aventi tutti e quattro i numeri quantici uguali (**Principio di Pauli**). Di conseguenza un orbitale può contenere al massimo due elettroni (che in esso si dispongono con **spin opposto** o antiparallelo);

- Se sono disponibili più orbitali degeneri (di pari energia), gli elettroni si dispongono uno in ciascuno di essi, **a spin parallelo**, e solo successivamente si completa il riempimento degli orbitali (**regola di Hund o della massima molteplicità**).

Ad esempio la disposizione di 7 elettroni nei 5 orbitali d di qualche livello, (ovviamente per $n \geq 3$) è la seguente



e non



Schema di riempimento degli orbitali e configurazioni elettroniche per gli atomi con numero atomico da 5 a 10

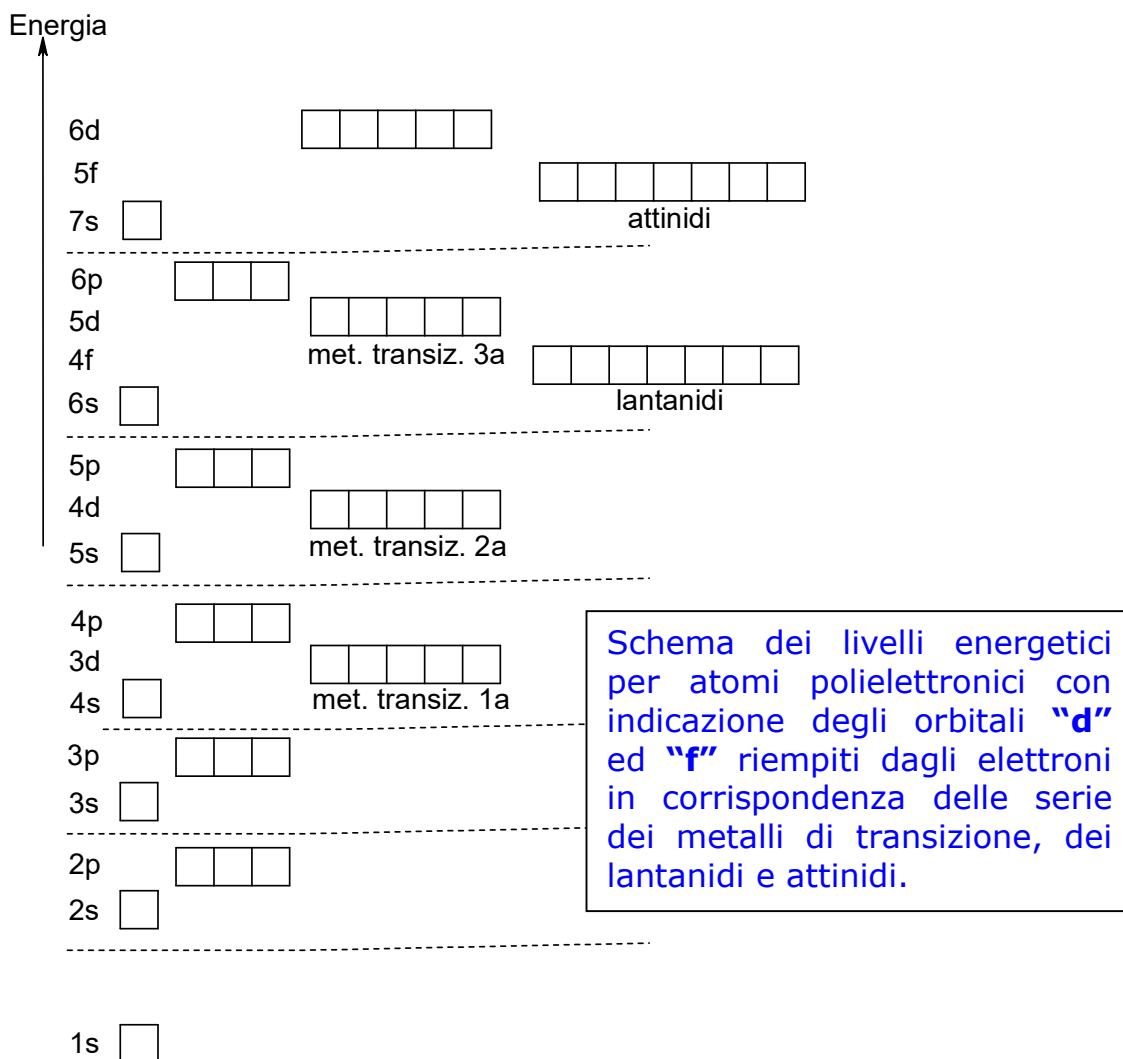
Atomo	Diagramma orbitalico					Configurazione elettronica
B	(↑↓)	(↑↓)	(↑)	()	()	$1s^2 2s^2 2p^1$
C	(↑↓)	(↑↓)	(↑)	(↑)	()	$1s^2 2s^2 2p^2$
N	(↑↓)	(↑↓)	(↑)	(↑)	(↑)	$1s^2 2s^2 2p^3$
O	(↑↓)	(↑↓)	(↑↓)	(↑)	(↑)	$1s^2 2s^2 2p^4$
F	(↑↓)	(↑↓)	(↑↓)	(↑↓)	(↑)	$1s^2 2s^2 2p^5$
Ne	(↑↓)	(↑↓)	(↑↓)	(↑↓)	(↑↓)	$1s^2 2s^2 2p^6$

orbitali

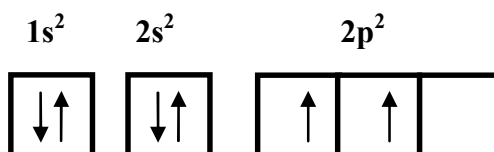
1s

2s

2p



Rappresentazione della configurazione elettronica dello stato fondamentale dell'atomo di Carbonio:

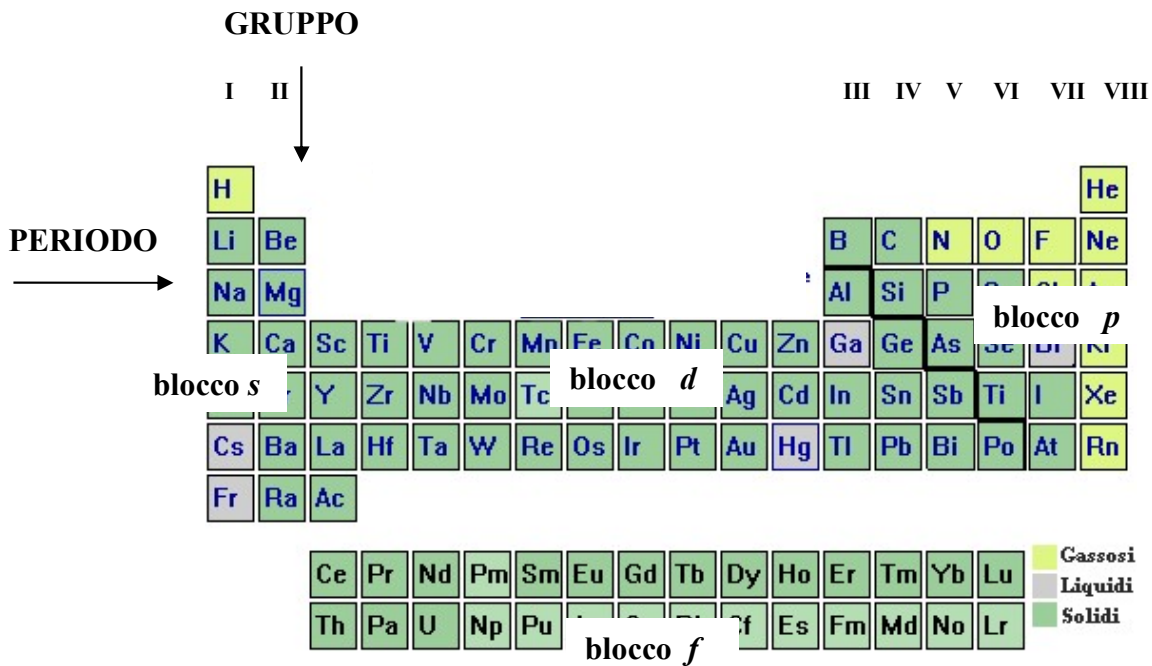


Gli elettroni esterni ad una configurazione elettronica del gas nobile sono detti **elettroni di valenza** (il numero in cifre romane del gruppo corrisponde agli elettroni di valenza degli elementi in esso contenuti).

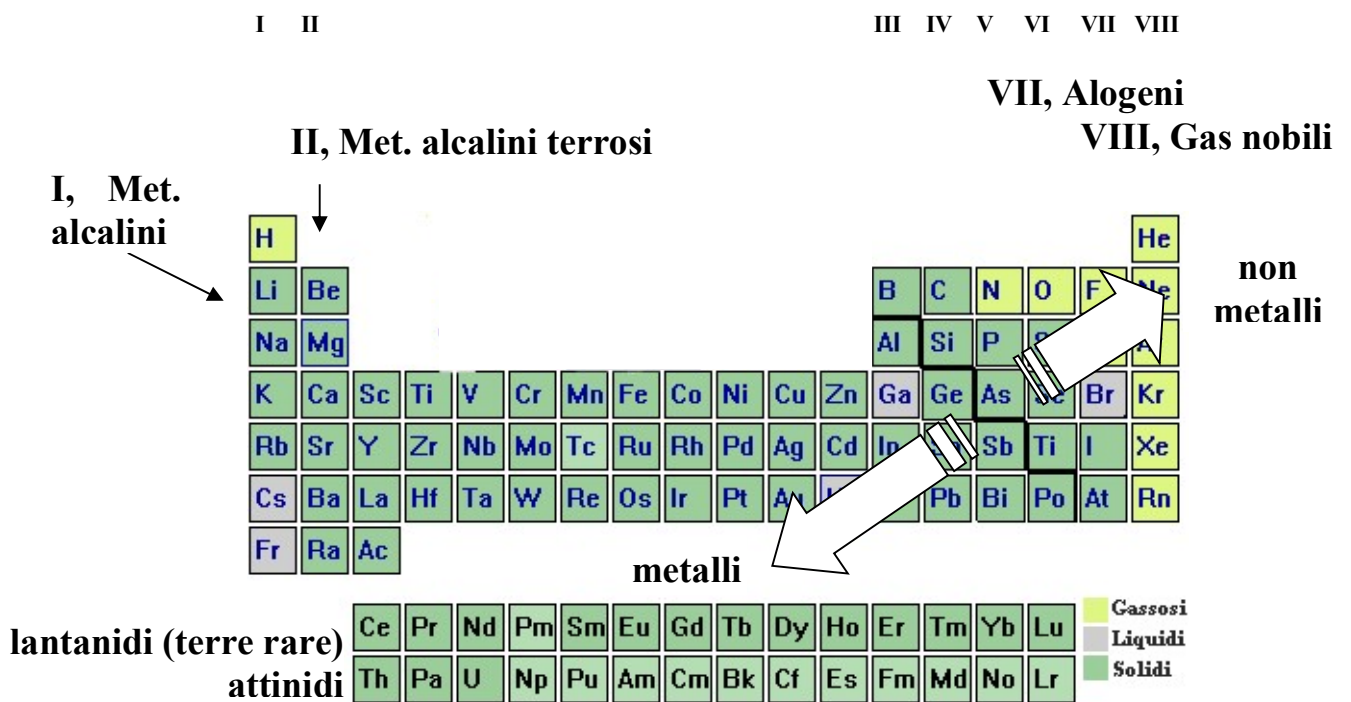
Gli orbitali esterni occupati o semioccupati di energia comparabile vengono indicati **orbitali di valenza**.

Se nella configurazione elettronica dello stato fondamentale di un elemento tutti gli elettroni sono accoppiati l'elemento è **diamagnetico** se invece almeno un elettrone è spaiato l'elemento è **paramagnetico**.

La Tavola Periodica è strutturata secondo la configurazione elettronica degli elementi



Gli elementi del blocco *d* sono detti **metalli di transizione**.



Nel processo di **aufbau** si possono notare alcune caratteristiche comuni ad alcuni atomi ed evidenziare una **periodicità** nelle configurazioni elettroniche.

Per esempio, alcuni atomi hanno il guscio corrispondente completo e, dal punto di vista chimico-fisico, sono tutti gas monoatomici a temperatura e pressione ambiente, e sono chimicamente molto stabili. La mancanza di reattività ha reso molto difficile la loro scoperta. Sono chiamati "**gas nobili**".

l'elio **He** (Z=2) completa il 1° guscio

il neon **Ne** (Z=10) completa il 2° guscio

l'argon **Ar** (Z=18) completa il 3° guscio

il kripton **Kr** (Z=36), lo xeno **Xe** (Z=54), il radon **Rn** (Z=86) completano rispettivamente il 4°, 5° e 6° guscio.

Gli atomi che li seguono (**Li, Na, K, Rb, Cs, Fr**) hanno una configurazione esterna **ns¹**, ed hanno anch'essi caratteristiche molto simili tra loro. Sono noti come "**metalli alcalini**".

Analogamente a questi, si possono riconoscere altre "classi" o famiglie di atomi, o "**gruppi**":

-i "**metalli alcalino-terrosi**" (**Be, Mg, Ca, Ba, Sr, Ra**) con configurazione esterna **ns²**

-gli "**alogeni**" (**F, Cl, Br, I, At**), con configurazione esterna **ns² np⁵**

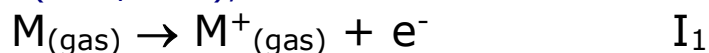
Le caratteristiche chimiche indicano che gli atomi tendono, formando legami con altri, ad assumere la configurazione elettronica del gas nobile che li precede o che li segue (poiché, come sappiamo, è una configurazione molto stabile).

Il comportamento chimico dipende perciò dal numero di elettroni più esterni (elettroni di valenza).

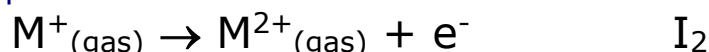
Così ogni atomo avrà la tendenza a legarsi con altri atomi secondo precisi rapporti stechiometrici.

Energia di ionizzazione e affinità elettronica

Per strappare un elettrone ad un atomo neutro "**isolato**" (quindi in fase gassosa) occorre fornire una quantità di energia detta "**energia di prima ionizzazione**" **I** (in kJ/mole);



Nei processi di ionizzazione è sempre necessario fornire energia. Si può definire una **I** di seconda ionizzazione (I_2), che presenta un valore decisamente superiore



I_3 ecc.

- I **metalli** presentano bassi valori dell'energia di ionizzazione.
- I **metalli alcalini** (Li, Na, K, ecc.) e alcalino terrosi (Mg, Ca, Sr ecc.) formano ioni M^+ e rispettivamente M^{2+} in modo da assumere una configurazione elettronica del gas nobile che li precede nella tavola periodica.
- L'energia **I** aumenta (con alcune irregolarità) **lungo un periodo** della tavola periodica da sinistra verso destra, mentre diminuisce in un gruppo.
- Nei **metalli alcalini** l'energia di ionizzazione tende a diminuire al crescere di Z , poiché l'elettrone esterno che viene strappato è più lontano dal nucleo e perciò meno attratto, oltre che schermato dagli elettroni più interni (analogo andamento si riscontra negli altri gruppi).

L' "**affinità elettronica**" è la minima quantità di energia necessaria a rimuovere un elettrone da uno ione negativo



- Gli **alogeni** (F, Cl, Br, I) posseggono una **alta affinità elettronica**.

Nella forma ionica A^- questi atomi presentano infatti una configurazione elettronica uguale al gas nobile che li segue nella tavola periodica.

Viceversa, i metalli posseggono affinità elettronica molto bassa o anche negativa, ad indicare che gli ioni negativi di questi elementi non sono stabili.

L'affinità elettronica è più difficile da misurare rispetto all'energia di ionizzazione; esistono perciò meno dati sperimentali.

$1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 4s^2, \dots$

